

204-292

AU 112 47311

JA 0134792  
NOV 1976

10503B/06 IND RES INST OF JAPAN (TOKF) 14.07.75-JA-085976 (24.11.78) C25b-01/04 Hydrogen generation appls. - comprising tubular, palladium alloy anode and cathode in an electrolytic bath for electrolysis of water	E36 J03 KOGY 14.07.75 E(31-A) J(3-B). *J5 3134-792	125
Full Patentees: Ind. Res Inst. of Japan; Tokyo Kagaku Seiki KK. Appts. for producing highly pure hydrogen at any pressure, and of any amt., at any place by electrolysing water is claimed. The device comprises a tubular cathode with an exit for H <sub>2</sub> at one end, and a tubular anode with an entrance for H <sub>2</sub> at one end, and an exit for excess H <sub>2</sub> at the other end, placed in an electrolytic bath. Both the anode and the cathode are made of a Pd-alloy contg. Pd as its main com-ponent. When water is electrolysed in this appts. an excess of ordinary H <sub>2</sub> w.r.t. H <sub>2</sub> produced cathode is introduced from the entrance for H <sub>2</sub> and reacted with O <sub>2</sub> which is produced from the water. The excess H <sub>2</sub> is then let out through the exit for excess H <sub>2</sub> . The amt. of the H <sub>2</sub> produced can be automatically controlled by the electric current for electrolysis. (50055)		J53134792

bth electrodes  
are of Pd

## 公開特許公報

昭53-134792

51 Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 25 B 1/01

識別記号

52 日本分類  
14 C 111  
14 C 2庁内整理番号  
7059-41  
7059-4143 公開 昭和53年(1978)11月24日  
発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 5 頁)

## 54 超高純度加圧水素の発生方法及び発生装置

21 特願 昭50-85976

22 出願 昭50(1975)7月14日

23 発明者 田村孝章

三鷹市北野2-5-7

24 出願人 田村孝章

三鷹市北野2-5-7

財団法人工業開発研究所

東京都中央区新川2の1の7

同 東京科学精機株式会社

東京都大田区久が原4の3の10

25 代理人 弁理士 砂川五郎 外1名

26 代理人 田村孝章

## 明細書

## 1. 発明の名称

超高純度加圧水素の発生方法及び発生装置

## 2. 特許請求の範囲

(1) バラジウム金属を主成分とし、一端に水素送出口を有する管状陰極と、バラジウム金属を主成分とし、一端に水素導入口、他端に過剰水素放出口を有する管状陽極との対極を使用して水を電解し、その陰極端で発生した水素の管より常に過剰の水素を前記水素導入口から導入し、過剰の水素を水素放出口から放出することを特徴とする超高純度加圧水素の発生方法。

(2) バラジウム金属を主成分とし、一端に水素送出口を有する管状陰極と、バラジウム金属を主成分とし、一端に水素導入口、他端に過剰水素放出口を有する管状陽極とが電解槽内に設置されていることを特徴とする超高純度加

圧水素の発生装置。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は水を電解することにより、任意の場所で所望の圧力、所望の量の超高純度水素を発生せしめる方法及び発生装置に関する。

高純度水素は、ガスクロマトグラフィーにおけるキャリヤーガスとして、超高純度検出器として用途の広い水素炎検出器及び水素炎イオン検出器の水素源、及び触媒による酸素脱炭ガス除去法において不活性ガスに混合するための水素源等として広範な用途を有している。

従来、このような用途に使用する少量の高純度水素ガスとしては主として通常の電解法によつて得られたなお不純のガスを夾雜する水素ガスを精製耐圧容器に密封し、使用に際して圧力調整器で昇圧して使用する方法により得られたものが用いられていた。しかし乍らその純度は精々スリーナイン程度であり、この程度は使用目的によつてはなお満足すべきものでなかつた

その上その容器は重くて、大きい容器を扱わねばならないという欠点があるばかりでなく、不測の水素ガス漏れによる爆発の危険も避けられなかつた。

使用場所でその都度の水を電解する方法は水に溶解している酸素、窒素、亜硝酸等が水素ガス中に混入しているから上記使用目的に適した高純度の水素を得るために適しない（以下通常水素ガスと略称）。

更に、パラジウム合金膜が高温度で水素ガスのみを選択的に通過させ、他の夾雜物質はほとんど完全に通過させることができないという特性を利用して、従来公知の方法で得られるなお不純物を含有する水素ガスを圧縮機で加圧（通常5～10気圧）した後、この膜を通過させる方法も提案されている。この方法によればなるほど超高純度分析法でも不純物を検出しえないほど高純度の水素ガス（フアイブナイン以上）を安易な操作で得ることができるが、原料として使用する通常水素ガス系の圧力より高い圧力の純

（3）

極にもどされた水素は陽極表面全体から管外に放出し、その間に電解により発生した水素と反応して水になるから、水の沸点よりはあくまで高溫かつ高純度の電解浴に直接水を補給するという困難を克服する必要がない。

しかしながら、この方法は水素ガスが消費されることのない船底導航型クロマトグラフ分析にしか適用できない。即ち水素ガスを消費する場合例えば、水素燃焼器に使用するための水素源として水素ガスを使用する場合には、陰極より発生し消費された水素量に応じて、水を補給しなければならず、しかもその補給量を時々刻々調整しなければならないのである。ところで高溫の電解槽への水の補給には爆発の危険があるのでのみならず放熱の水を水素ガスの使用量に応じて自動的に注入することを可能ならしめるような特殊ポンプが必要となる。しかし乍ら、このような特殊ポンプは現在、未だ開発されていない。従つて、水素消費型の用途へのこの方法の適用は該文献の著者も全く考慮していない

（5）

特開昭53-134792(2)

ガス系を生成させることは出来ない。それ故通常水素を加圧するための圧縮機を必要とするから、装置が全体として大型になるばかりでなく、その都度の水素の使用量を適宜調節することが困難であり、また爆発の危険も回避できない。

最近、ジェイ・イー・ラブロック（J. E. Lovelock）等は、パラジウム金膜を主成分とする一端を閉じた管状陰極と一端を開いたパラジウム合金製管状陽極とを対極として使用し、苛性カリ及び水酸化リチウム等に少量の水を注入した液を電解液とした高溫の電解浴（150～250℃）を使用して水を電解し、管状陰極の内部に発生した水素ガスを熱導導度型クロマトグラフ分析用のキャリヤーガスとして使用したのち使用後の水素ガスを外界に排出することなしに前記管状陽極に導く方法を提案している〔アナライカル・ケミストリイ（Anal. Chem.）42巻No. 9, 1970年8月、969頁参照〕。この方法では、電解電流に比例した量の超高純度ガスが得られる。そして得

（4）

のである。

本発明者はこうして水素を消費しながら簡単かつ安全に超高純度加圧水素を発生せしめうる方法を開発すべく種々研究を重ねた結果、その都度の水素ガスの消費量に応じて、それより過剰の水素ガスをパラジウム電極を用いる電解槽の陽極に導入し、過剰分を系外に放出させることにより、簡単かつ安全に、コンパクトな装置で超高純度加圧水素を発生させることができ、しかも電解電流を制御するだけで、所望の水素量を自動的に発生せしめうることを見い出した。

即ち、本発明の水素発生装置は、パラジウム金膜を主成分とし一端に水素出口を有する管状陰極と、パラジウム金膜を主成分とし、一端に水素導入口、他端に過剰水素放出口を有する管状陽極とが電解槽内に設置されていることを特徴とする。

本発明方法は、この水素発生装置を使用して水を電解し、超高純度の水素を発生せしめると

共にその熱陰極で発生した水素のより均一の通常の水素を別の供給源から本発明になる水素発生器の水素導入口へ導入し、そこに発生した水素と反応せしめて水に変へたのち過剰の水素は水素放出口から放出する様にすることを特徴とするものである。

水素導入口から導入する通常水素ガスは、均一導入に充満された市販の水素ガスでもよいが、均一導入の使用を避けたい場合には、常温常圧での通常の電解法で発生させたなお夾雜物を有する水素を使用する。即ち、導入される水素ガスは、高純度である必要はなく、ただ陰極の機能を低下させる懸念のある物質、例えば水銀、銀黃等の物質を含まなければよい。実験結果によれば、銀、銀葉、銀酸ガス、不活性ガス、水、少旨の電解質等、通常の水電解槽で発生する水素に混在する不純物は、これら本発明の発生器の導出性能に有害な影響を及ぼすことがない。また、水素の圧力もほぼ常圧で充分である。そして導入される水素ガス量は、電解により発

(7)

放出口6を有する。この陰極1及び陽極2は、蓋部8に保持されて、電解槽3を構成した電解槽7内に設置される。電解槽3はヒーター9に上つて、所望電解温度に加熱される。

電解槽2の水素導入口5に通常の水素ガスを導入すると、その一部は陰極1を拡散して、陰極全表面から浴外に透析し、その漏洩部で発生した酸素と化合して水になるので浴中の水素を常に一定に保持することができる。従つて他の方法により水を補充する必要が全くないから浴が高濃度であるにもかかわらず、爆発の危険全くない。その上、発生させる水素ガス量は電解槽容量の割合で自由に調節できるので、圧縮機や特殊ポンプ等の補助的な使用を必要としないから装置を極めて小型にまとめることが出来る。また、水素ガスを加圧下で使用する様な用途にもそのまま使用できる。即ち例えば外径1.5mm、内径0.15mm程度のパラジウム管2を使用する場合、内圧10気圧下での使用も可能である。

(8)

特開昭53-134792(3)  
した陰極の全部を水に変えるのに充分な量、即ち、陰極より発生した水素のより幾分過剰な量であれば足りる。

本発明の水素発生器に使用する電極は、パラジウム合金、例えばパラジウム75%と銀又は金25%の合金から成る細い管であり、電解槽中に1対又はそれ以上並列に設置することが出来る。電解槽としては、薄厚アルカリ、例えば水酸化カリウム67.5%、水酸化リチウム10.0%及び水22.5%より成る泥状物を使用する。電解は160~250°Cの範囲で実施する。

本発明方法によれば、超高純度水素ガスがアラティーの法制にて発生する。

次に、図面に基づいて本発明を詳述する。

第1図及び第2図において、パラジウム金属を主成分とする管状陰極1は、その一端が封鎖されており、他端には、超高純度水素使用装置に水素を供給するための水素放出口4を有する。パラジウム金属を主成分とする管状陽極2は、その一端に通常水素導入口5、他端に過剰水素

(9)

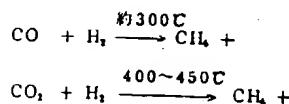
水素導入口より導入された通常の水素のうち、過剰の水素及び不純物は、過剰水素放出口6から系外に放出され屋外に導くか、又は水素分が多いときは、着火燃焼させて燃焼化することができる。

水素導入口5に導入する通常水素は、第2図に示したように、白金電極10及び11並びに還元浴(5~20%水酸化ナトリウム水溶液)12より成る通常の電解槽13を使用して発生させるのが、特に有利である。ここで発生した通常の水素を水素導出口15より、パラジウム陽極2の水素導入口5に導入しながら、電解槽7内での電解を行なう。この場合には、過剰の電解槽13には水補給口を設け、伝送の液面計(図示せず)により、自動的に過剰水素の過剰としての水の補給を行なう。こうして長期間継続下に、本発明の方法によって安全に超高純度加圧水素が得られる。その際は圧容器も圧縮機も使用する必要がないので、装置は全体としても極めてコンパクトなものとすることができるので任意の使

(10)

用箇所への持ち運びも容易である。

本発明方法によれば、電解電流を制御するだけで、超高純度水素の量を調節できるので、純水の自動調節とは無関係に自由自在に他の所定水素ガス消費量の時間的変化が大きい各や用途に好適に利用できる。その一例として、第2図に水素炎イオン検出器を用いるガスクロマトグラフ装置に連結する場合を示した。本発明方法により発生させた超高純度加圧水素は、水素送出口4より水素ヘッダー16を経て、サンプラー17に送られ、分析試料と共に分離カラム18に導かれる。そして水素炎イオン検出器20の前に還元触媒床カラム19を配置しておくと、従来水素炎イオン検出器では測定できなかつたCOやCO<sub>2</sub>が下記の式によりCH<sub>4</sub>に還元されて、測定可能となる。



(11)

（電解電流にほぼ比例する）。導かれて水素は超高純度であり、平衡状態に達した後の酸素、窒素、水分等の含有量は百万分の一以下であつた。約500時間、毎々の電解電流（最大4A）で操作した後にも、電圧一定の電解槽や浴槽の上下に変化は認められなかつた。

#### 1.2面の簡単な説明

第1図は、本発明の水素発生器の一実例を示す断面図。第2図は、本発明の水素発生器を通常の電解槽及びガスクロマトグラフと結合する応用例を示す略示系統図である。

1…管状陰極	2…管状陽極
3, 12…電解浴	4…水素送出口
5…水素導入口	6…過剰水素放出口
7, 13…電解槽	16…水素ヘッダー
17…サンプラー	18…分離カラム

代理人 幸運士 砂川五郎  
(ほか1名)

(13)

特開昭53-134792(4)

次に、実施例にそついて本発明を詳述するが、本発明はこれに限定されるものではない。

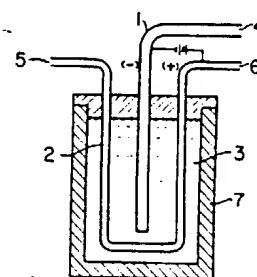
#### 実施例1.

パラジウム75%及び銀25%より成り、一端が封されている外径1.5mm、内径1.2mm、長さ30mmの管を陰極とした。陽極としては、材質、内外径が陰極と同一で全長60mmのU字形管を使用した。KOH 62.5%、LiOH 10.0%及び水22.5%より成る電解浴を入れたポリ四弗化エチレン製電解槽に、陰極と陽極との1対を2~3mmの間隔で、ポリ四弗化エチレン製管に貫通して、設置した。

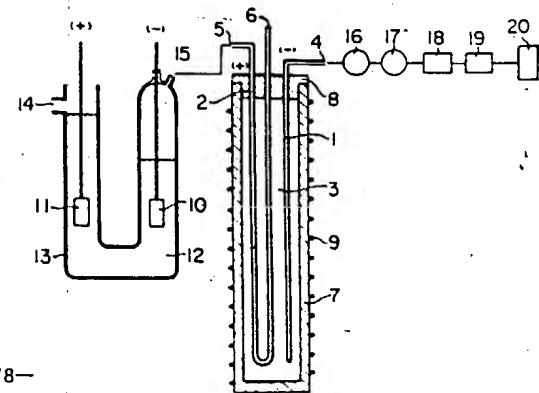
このように構成した水素発生器を外部のヒーターで加熱して約200℃に保持した。陽極の水素導入口より、耐圧容器に充満された市販の水素を50mL/分の割合で導入し、その際水素ガスに不純物の影響を調べるために水、酸素、窒素及び炭酸ガス等を1~10%混入して実験を行なつた。電解電流約1Aで電解を行なつたところ、浴槽から約7mL/分の割合で水素が発生し

(12)

#### 第1図



#### 第2図



手 印 稽 正 書

特開昭53-134792(5)

昭和50年8月 7日

特許庁長官 聞 聞 稽 正 書

1. 稽正の提示 昭和50年8月7日(附)859763

2. 発明の名前

過酸硝酸加圧水素の発生方法及び発生装置

3. 稽正をする者

住所との關係： 特許出願人

住所 東京都三鷹市北野2-5-7

氏名 田村幸一

4. 代理人

住所 東京都武蔵区神宮前2-2-39-417  
電話 (402) 9088

氏名 井端士(6354) 田川五郎

井端士(6403) 田川五郎

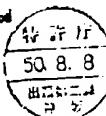
5. 稽正結合の日付

目録

6. 稽正の対象

特願書の発明の詳細を記載の旨

-1-



メタン、水素ガスの間に鮮明なピークが記録され、不純物ピークは認められなかつた。

過剰の不純水素は、過剰水素放出口から放出させ、燃火燃焼させた。」

7. 稽正の内容

1) 明細書1-5頁6行と7行との間に下記の記載を挿入する。

「実施例2

実施例1と同じ水素発生器を使用して、第2図に示したように複数の電解槽及びガスクロマトグラフ装置に結合した。過剰の電解槽1-3には、5%NaOH水溶液を電解液として使用し、白金電極を設置した。

通常の電解槽で、電解電流5Aで電解を行ない、不純水素ガス約3.5ml/分を発生させ水素導入口より、パラジウム合金製隔離器2に導入した。

電解槽7内の電解は、電解電流5Aで電解し、過酸硝酸水素約2.1ml/分を発生させた。この水素ガスをチャリヤガスとして、最初の一酸化炭素及びメタンを含む空気を分析試料とし、分離カラムとして長さ1mの活性炭を充填した分離カラムを用いて、ガスクロマトグラフィーを行なつたところ、一酸化炭素、

-2-